

(51)

Int. Cl.:

C 11 d, 3/20

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

(52)

Deutsche Kl.: 23 e, 2

(10)

# Offenlegungsschrift 2 200 911

(11)

Aktenzeichen: P 22 00 911.6

(21)

Anmeldetag: 10. Januar 1972

(22)

Offenlegungstag: 25. Oktober 1973

(43)

Ausstellungsriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 13. Januar 1971

(33)

Land: Großbritannien

(31)

Aktenzeichen: 1650-71

(54)

Bezeichnung: Detergentsmittel

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Unilever N.V., Rotterdam (Niederlande)

Vertreter gem. § 16 PatG

Werth, A. van der, Dr.-Ing.; Lederer, F., Dipl.-Chem. Dr.;  
Pat.-Anwälte, 2000 Hamburg und 8000 München

(72)

Als Erfinder benannt:

Bevan, Geoffrey, Heswall; Carter, Peter, Burton; Wirral,  
Cheshire (Großbritannien)

DT 2 200 911

Patentanwälte  
Dr. Ing. A. von der Werth  
Dr. P. Lüderer  
21 Hamburg 90  
Wilstorfer Straße 32

7. JAN. 1972

C 459 London

Unilever N.V. Museumpark 1, Rotterdam/Holland

---

### Detergentsmittel

---

Priorität: 13.Januar 1971, Großbritannien, Nr. 1650/71

---

Die Erfindung bezieht sich auf Detergentsmittel, welche von besonderem Wert für das Waschen von polyesterhaltigen Textilien sind.

Bekanntlich bieten einige Textilfabrikate aus synthetischen Materialien besondere Probleme bei der Entfernung von ölartigen Verschmutzungen von ihrer Oberfläche. Polyestermaterialen, beispielsweise Polyäthylenterephthalate zeigen dieses Problem, welches im folgenden "Schutzfreisetzung" genannt wird.

Mischpolymeren von Polyoxyäthylenglykol und Polyäthylenterephthalat, angewendet in dem Bereich von 2:1 bis 10:1, sind bereits in der GB-PS 1 088 984 als "finish"-Agentien für Polyesterstoffen vorgeschlagen worden. Die Verwendung dieser Mischpolymeren als Antiwiederablagerungsagentien bei der Textilwäsche ist in der GB-PS 1 154 730 offenbart, und es ist festgestellt, dass Aktivdetergentien aus irgendeiner der üblichen Klassen, welche aufgezählt werden, benutzt werden können. Unter diesen Klassen sind nichtionische Aktivdetergentien genannt, und die vorliegende Erfindung schlägt die Ver-

Wendung der Mischpolymeren entweder einzeln oder in ihren Mischungen im Gemisch mit besonderen nichtionischen Materialien vor, um Waschflossen zu ergeben, welche ein besonders günstiges Schutzfreisetzungsvormögen aufweisen. Wenn polyesterhaltige Textilien in Flotten gewaschen werden, welche die erfindungsgemässen Gemische enthalten, werden die Textilien so modifiziert, dass ölhältige Flecken, die anschliessend auf dem Textil gebildet werden, beim nachfolgenden Waschen leicht entfernt werden. Die Erfindung schafft Detergentspulver und -flüssigkeiten, welche benutzt werden, um eine Waschflosse zu bilden, aber ebenso auch eine Waschflosse, welche in situ durch den getrennten Zusatz der zwei Bestandteile, die miteinander zugegen sein müssen, zubereitet wird. Ein Detergentspulver oder -flüssigkeit wird vorzugsweise bis zu 2 Gew.% des Polymers enthalten. Die Erfindung erstreckt sich auch auf Waschverfahren, welche diese Gemische von Polymer und aktivem Nonionic verwenden.

Die nichtionischen Aktivdetergentien sind:

- (a) Äthoxylierte Alkylphenole, worin die gesamten Alkylsubstituenten von 6 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten und das Äthylenoxyd (ÄO) im Molarverhältnis von 5:1 bis 25:1 in Bezug auf das Alkylphenol zugegen ist,  
und
- (b) Kondensationsprodukte von 5 bis 30 (vorzugsweise von 5 bis 20) Molarverhältnissen von Äthylenoxyd mit 1 Molarverhältnis eines gerad- oder verzweigkettigen aliphatischen, ungesättigten oder gesättigten Alkohols, welcher/10 bis 16 (vorzugsweise 12 bis 15) Kohlenstoffatome, oder C<sub>18</sub> Kohlenstoffatome (wenn ungesättigt) oder eine verzweigte Kette mit 18 oder 20 Kohlenstoffatomen enthält.

-3-

aktiven

Die bevorzugten Nonionics sind:

Octylphenol, kondensiert mit von 5 bis 12 ÄO-Einheiten,

Nonylphenol, kondensiert mit von 5 bis 15 ÄO-Einheiten,

C<sub>13</sub> sekundäre Alkohole, kondensiert mit von 3 bis 12 ÄO-Einheiten und

C<sub>15</sub> sekundäre Alkohole, kondensiert mit von 5 bis 12 ÄO-Einheiten.

Erfindungsgemäße Detergentsätze können auch andere Tenside als die zuvor definierten Nonionics enthalten. Es wurde gefunden, dass verhältnismässig kleine Mengen an Seife (Alkalisalze langkettiger Fettsäuren) oder an anderen anionischen Aktivsubstanzen den Schmutzfreisetzungseffekt verringern, welcher durch die Ausübung der Erfindung erhalten wird. Andere Tensidtypen ausserhalb der obigen Definition, beispielsweise nicht-ionische, amphotere oder zwitterionische, können in verhältnismässig grossen Anteilen ohne ernstlichen Verlust des Schmutzfreisetzungsvermögens zugegen sein. So wird die Verwendung einer Mischung von nichtionischen Aktivsubstanzen, welche Tenside sowohl innerhalb wie ausserhalb der obigen Definition enthält, das Schmutzfreisetzungsvermögen gemäss der Erfindung aufweisen. Beispielsweise wurde gefunden, dass der Zusatz von bis zu 80, vorzugsweise nicht mehr als 40 Gew.% (bezogen auf das aktive Nonionic) an Dodecylbenzolsulfonat geduldet werden kann, wobei immer noch eine brauchbare technische Wirkung erzielt wird. Grössere Anteile an aktiven Nonionics ausserhalb der Definition können zugelassen werden.

Die erfindungsgemässen Detergentsmittel werden auch die anderen erforderlichen oder optionalen Bestandteile enthalten wie beispielsweise Gerüststoffe, z.B. Natriumtripolyphosphat, Natriumorthophosphat, Natriumcarbonat, Salze und Ester sulfonierter Fettsäuren, Salze von Nitrilotriessigsäure, Salze von Äthylendiamintetraessigsäure und deren Phosphonatderivate, oxydierte Stärken und polymere Gerüststoffe wie Polycarboxylate; andere Aktivdetergentien, Silikate (welche als Gerüststoffe einverleibt sein können), andere Antiwiederablagerungsagentien, z.B. Natriumcarboxymethylcellulose und Polyvinylpyrrolidon, fluoreszierende Substanzen, Germizide, Enzyme und bleichende Substanzen. Die feste Form des Mittels ist nicht beschränkt und jede der auf dem Waschmittelgebiet üblichen Formen sind möglich, beispielsweise Kugelchen, Pulver, Flocken und extrudierte Formen. Vorzugsweise wird das Mischpolymer zur Bildung eines Granulates mit einem organischen extrudierbaren Feststoff vermischt. Die Erfindung ist auch für flüssige Mittel anwendbar.

Beispiele erfindungsgemässer Mittel werden im folgenden gegeben. Die nachstehende Testmethode wurde zur Bewertung des Schmutzfreisetzungseffektes angewendet.

#### Testmethode

Etwa 25 g von losem Polyesterstoffmaterial wurde durch fünfmaliges Waschen in 450 ml Waschflotte behandelt, welche 0,05% eines Aktivdetersens des definierten Bereichs von Tensiden und 0,10% Natriumtripolyphosphat enthielt. Die Waschungen wurden in dem Launder-O-Meter (Atlas Electric Devices Co., Chicago) durchgeführt sowohl in Abwesenheit wie in Anwesenheit einer geeigneten Menge an Polymer während 10 Minuten bei 50°C und einer Wasserdichte von 24°H mit Spülen und Trocknen

zwischen den Waschgängen.

Muster ( $\sim 1,5$  g) des behandelten Textils wurden gemäss einer Standardmethode von einem Mikroskopobjektträger befleckt, auf welchem etwa 0,035 g schmutziges Sumpföl gleichmässig ausgebreitet war. Nach einer Alterung während etwa 15 Minuten wurden zwei beschmutzte Stücke miteinander gewaschen, einmal in dem Terg-O-Tometer (United States Testing Co.Inc.Hoboken NJ) in 1 l des gleichen Tensidsystems wie bei der Vorbehandlung. Nach Spülen und Trocknen wurden die Muster nach dem Augenschein gegenüber Standardflecken mit einer Skala von 0 bis 7 bewertet, wobei 0 dem befleckten ungewaschenen und 7 dem reinen neuen Textilstück entsprach.

#### Beispiel 1

Ein Sumpföl-Freisetzungstest wurde durchgeführt unter Verwendung der beschriebenen Methode und eines Polymers, hergestellt aus Polyäthylenterephthalat und Polyäthylenglykol (Molekulargewicht 1540) im Verhältnis von 2:1. Das benutzte Aktivdetergens war ein sekundärer C<sub>15</sub> Alkohol 9ÄO. Das vermerkte Testergebnis war 5, was ein gutes Schmutzfreisetzungsvermögen anzeigen. Bei dem in Abwesenheit des polymeren Zusatzes gewaschenen Textilstück war das Testergebnis nur 1.

#### Beispiel 2:

Beispiel 1 wurde wiederholt unter Verwendung eines Polymers mit einem Verhältnis von Polyäthylenterephthalat zu Polyoxyäthylen-glykol von 7:2. Das Testergebnis war 7, was ein ausgezeichnetes Schmutzfreisetzungsvermögen anzeigen.

Beispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt unter Verwendung eines Polymers mit einem Verhältnis von Polyäthylenterephthalat zu Polyoxyäthylenterephthalat von 5:1. Ein Testergebnis von 5 wurde erhalten.

Beispiel 4

Beispiel 2 wurde wiederholt unter Verwendung von Nonylphenol 5 ÄO als Aktivdetergens. Ein Testergebnis von 7 wurde verzeichnet, was eine ausgezeichnete Schmutzfreisetzungswirkung bewies. Ein in Abwesenheit des polymeren Zusatzes gewaschenes Textilstück lieferte nur ein Testergebnis von 1.

Beispiel 5

Beispiel 2 wurde wiederholt unter Verwendung eines primären C<sub>14</sub> Alkohols 3ÄO als Aktivdetergens und einer polymeren Menge von 0,003%. Das verzeichnete Testergebnis war 3. Ein in Abwesenheit des polymeren Zusatzes gewaschenes Textilstück lieferte ein Testergebnis von 0,5.

Weitere Beispiele sind in der Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

Polymer	Polymer- menge %	Aktivdetergens	Schmutzfrei- setzung mit le Polymer	Kontrol- le
<u>6</u>				
Polyäthylentere- phthalat, Poly- äthylenglykol (Molekularg- ewicht 600) im Verhältnis 3:1	0,0015	sekundärer C <sub>15</sub> Alkohol 9ÄO	6	1

Polymer	Polymer- menge %	Aktivdetergens	Schmutzfrei- setzung mit Polymer	Kontrolle
<u>7</u>				
Polyäthylentere- phthalat, Poly- äthylenglykol (Molekularge- wicht 400) im Verhältnis 7:2	0,0015	sekundärer C <sub>15</sub> Alkohol 9ÅO	3	1
<u>8</u>				
wie in Beispiel 2	0,0030	sekundärer C <sub>15</sub> Alkohol 7ÅO	7	1
<u>9</u>				
wie in Beispiel 2	0,0030	sekundärer C <sub>15</sub> Alkohol 12ÅO	5	1
<u>10</u>				
wie in Beispiel 2	0,0030	sekundärer C <sub>15</sub> Alkohol 15ÅO	4	2
<u>11</u>				
wie in Beispiel 2	0,0030	sekundärer C <sub>13</sub> Alkohol 3ÅO	4	1
<u>12</u>				
wie in Beispiel 2	0,0030	sekundärer C <sub>13</sub> Alkohol 9ÅO	6	1
<u>13</u>				
wie in Beispiel 2	0,0030	primärer C <sub>14</sub> Alkohol 9ÅO	3	0
<u>14</u>				
wie in Beispiel 2	0,0015	Nonylphenol 10ÅO	6	1
<u>15</u>				
wie in Beispiel 2	0,0015	Nonylphenol 12 ÅO	6	1

Polymer	Polymer- menge %	Aktivdetergens	Schmutzfrei- setzung mit le Polymer	Kontroll- le
<u>16</u>				
wie in Beispiel 2	0,0015	Nonyphenol 14 ÄO	6	1

Beispiele, welche die verschlechterte Wirkung anionischer Tenside auf das Schmutzfreisetzungsvermögen erläutern, folgen in Tabelle II.

2200911

-9-

Tabelle II

Polymer	Polymer- menge %	Tensid- menge %	Aktivdetergens	Schutzfreisetzung mit Polymer	Kontrolle
<u>17</u>					
Wie in Beispiel 2	0,0015	0,05	sekundärer C <sub>15</sub> Alkohol 9ÄO	7	1
<u>18</u>					
wie in Beispiel 2	0,0015	0,045 0,005	sekundärer C <sub>15</sub> Alkohol 9ÄO Dodecylbenzolsulfonat	6	1
<u>19</u>					
wie in Beispiel 2	0,0015	0,035 0,015	sekundärer C <sub>15</sub> Alkohol 9ÄO Dodecylbenzolsulfonat	4	1
<u>20</u>					
wie in Beispiel 2	0,0015	0,025 0,025	sekundärer C <sub>15</sub> Alkohol 9ÄO Dodecylbenzolsulfonat	2	1
<u>21</u>					
wie in Beispiel 2	0,0015	0,05	Dodecylbenzolsulfonat	1	1

309843/0996

2200911

-10-

Die folgenden aktiven Nonionics sind in der definierten Klasse nicht ~~xx~~ eingeschlossen.

	<u>Bewertung der Entfernung von schmutzigen Sumpföl</u>	
	<u>mit Polymer</u>	<u>ohne Polymer</u>
N,N-Dimethylcocoaminoxyd	2,5	1
N,N-Dimethyl-gehärteter Talg- aminoxyd	2	1
N,N-(2-Hydroxymethyl)coco- aminoxyd	2,5	1
gehärteter Talg 10 ÅO	0	0
gehärteter Talg 25 ÅO	0	0
Gehärteter Talg-Äthanol- amid 14ÅO	2,0	2,0
Gehärteter Talg-Äthanol- amid 14ÅO	2,0	2,0

309843/0996

eingegangen am 31.5.72 Mi 6.6.72  
2200911

-11-

Patentansprüche

1. Detergentsmittel, enthaltend ein Mischpolymer aus Polyoxyäthylenglykol und Polyäthylenterephthalat und ein nichtionisches Aktivdetergens, ausgewählt aus den Gruppen

(a) äthoxylierte Alkylphenole, worin die gesamten Alkylsubstituenten von 6 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten und das Äthylenoxyd (AO) im Molarverhältnis von 5:1 bis 25:1 in Bezug auf das Alkylphenol zugegen ist

und

(b) Kondensationsprodukte von 5 bis 30 (vorzugsweise von 5 bis 20) Molarverhältnissen von Äthylenoxyd mit 1 Molarverhältnis eines gerad- oder verzweigtkettigen aliphatischen, ungesättigten oder gesättigten Alkohols, welcher von 10 bis 16 (vorzugsweise 12 bis 15) Kohlenstoffatome, oder C<sub>18</sub> Kohlenstoffatome (wenn ungesättigt) oder eine verzweigte Kette mit 18 oder 20 Kohlenstoffatomen enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das nichtionische Aktivdetergens

Octylphenol, kondensiert mit von 5 bis 12 AO-Einheiten,  
Nonylphenol, kondensiert mit von 5 bis 15 AO-Einheiten,  
C<sub>13</sub> sekundäre Alkohole, kondensiert mit von 3 bis 12 AO-Einheiten,  
C<sub>15</sub> sekundäre Alkohole, kondensiert mit von 5 bis 12 AO-Einheiten

ist.

309843/0996

eingungen am 31.5.72 bei 6.6.72

2200911

-12-

3. Verfahren zum Waschen von Textilien, dadurch gekennzeichnet, dass die Textilien mit einer Waschflotte zusammengebracht werden, welche ein Mischpolymer von Polyoxyäthylen-glykol und Polyäthylenterephthalat und ein nichtionisches Aktivdetergents, ausgewählt aus den Gruppen

(a) äthoxylierte Alkylphenole, worin die gesamten Alkyl-substituenten von 6 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten und das Athylenoxyd (AO) im Molarverhältnis von 5:1 bis 25:1 in Bezug auf das Alkylphenol zugegen ist

und

(b) Kondensationsprodukte von 5 bis 30 (vorzugsweise 5 bis 20) Molarverhältnissen von Äthylenoxyd mit 1 Molarverhältnis eines gerad- oder ~~und~~ verzweigt-kettigen aliphatischen, ungesättigten oder gesättigten Alkohols, welcher von 10 bis 16 (vorzugsweise 12 bis 15) Kohlenstoffatome, oder C<sub>18</sub> Kohlenstoffatome (wenn ungesättigt) oder eine verzweigte Kette mit 18 oder 20 Kohlenstoffatomen enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das nichtionische Aktivdetergents das in Anspruch 2 definierte ist.

5. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischpolymer mit einem extrudierbaren organischen Feststoff zur Bildung eines Granulats vermischt ist.

309843/0996

ORIGINAL INVENTION

Original